

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-167330

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和57年(1982)10月15日

C 08 J 9/24

C E S

7365-4F

// B 01 D 39/16

7148-4D

B 41 F 31/26

6822-2C

B 41 J 27/10

7810-2C

C 02 F 3/20

6359-4D

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 焼結体用材料

⑰ 発明者 井畑穰二

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

⑱ 特 願 昭56-52427

⑲ 出 願 昭56(1981)4月9日

⑱ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑳ 発 明 者 曾宮富夫

大阪市北区堂島浜1丁目2番6

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号

号旭化成工業株式会社内

明 細 書

1. 発明の名称

焼結体用材料

2. 特許請求の範囲

1. ポリオレフィン系樹脂粉末の粒子表面がスルホン化され、該粉末の粒径が50~500μ、スルホン化の程度が交換当量にして0.005~0.5ミリ当量/グラムであることを特徴とする焼結体用材料

2. ポリオレフィン系樹脂がポリエチレン、ポリプロピレン又はポリブテンからなるものである特許請求の範囲第1項記載の焼結体用材料

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン系樹脂からなる粉末をスルホン化した焼結体用材料に関する。

その目的とするところは、水あるいは水系溶液の散気管、散気板等に適用する起泡材、面形物の分離に用いる濾過材およびインクローラー等に用いる焼結体の成形用材料を提供するにある。

一般に、前記した起泡材、濾過材等に合成樹脂

の焼結体を利用されており、使用される樹脂にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリルニトリル-スチレン共重合体、ナイロン等がある。

しかしながら、これらの樹脂の焼結体は親水性が低いため、起泡材として用いた場合、均一な微細気泡を定量的に長時間に亘って得難く、又、濾過材として用いた場合、大きな圧力を加えなければ通過し難い欠点があった。

そこで、これらの樹脂の焼結体の表面をアルコール等の水溶液を用いて予め濡らして用いたり、界面活性剤で処理して用いたりする方法が採られるが、選出による性能低下を免れず、抜本的な改良解決に至っていない。

さらに前記の樹脂に代えて、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体等の親水性を有する樹脂による焼結体の適用が提案されているが、これらは親水性樹脂というよりも水溶解性樹脂に属するものであるから、水により樹脂が膨潤

するため長期に亘つて安定した起泡材、濾過材その他として期待し難く、また、耐酸性、耐アルカリ性にも劣るので用途範囲の狭いものである。

これらに対して、本発明は、ポリオレフィン系樹脂粉末の粒子表面がスルホン化され、該粉末の粒径が $50\sim500\mu$ 、スルホン化の程度が交換当量にして $0.005\sim0.5$ ミリ当量/グラムであることを特徴とする焼結体用材料であつて、この材料を用いた焼結体は従来の起泡材、濾過材等と比較して優れた起泡性能、透水性能、粒子分離性能その他を発揮するものである。

本発明に適用されるポリオレフィン系樹脂粉末には、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブテン、または、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、テトラフルオロエチレン、スチレン等オレフィンの2種以上の共重合体、又はこれらの2種以上の混合物から選ばれる。これらのうち、実用上にはポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブテンが好ましく適用される。

上記のポリオレフィン系樹脂粉末はスルホン化剤

にて常法により容易にスルホン化することが出来る。スルホン化剤としては、例えば発煙硫酸、無水硫酸、熱濃硫酸、クロルスルホン酸、三酸化イオウを溶媒で希釈したもの等が挙げられる。

スルホン化された粉末の粒子径は $50\sim500\mu$ のものが適用される。

粒子径 50μ 以下では、均質な焼結体を得られない。又、 500μ 以上ではスルホン化の効果は余り顕著ではない。即ち、起泡材、濾過材等の場合、スルホン化の効果は認められるものの格段の差異が認められないため、経済的に好ましいものではない。

ポリオレフィン系樹脂のスルホン化の程度は、交換当量にして $0.005\sim0.5$ ミリ当量/グラムでなければならない。 0.005 ミリ当量/グラム以下では親水性の程度が不充分であり実用上の効果は小さい。

又 0.5 ミリ当量/グラム以上では焼結を極めて困難なものとし、特に成型工程における管理巾を狭くし、例えば焼結温度コントロールが厳しく、

従つて焼結体成型品の形状が限定され、さらには、機械的強度物性が低下し、実用されない。

交換当量はつぎの方法により測定する。

交換当量：

スルホン化された、スルホン酸($-SO_3H$)型の樹脂粉末(WP)を採り、 $1N$ -塩化カルシウム水溶液中に浸漬して平衡状態とし、その水溶液中に発生した塩化水素を $0.1N$ -苛性ソーダ水溶液(カレンゾ)にて滴定する。指示薬フェノールフタレインによる中和値(xcc)を求め次式により算出する。

$$\text{交換当量} = \frac{1/10 \cdot f \cdot x}{W} \quad (\text{ミリ当量/グラム})$$

なお、このスルホン化された樹脂粉末をイオン交換機能を必要としない用途に用いる場合には、通常、スルホン酸塩($-SO_3M$ 、 M は Na 、 K 、 Ca 、 Mg 、 NH_4 、 Li 等)型とすることが望ましい。

以上のとおり、本発明の焼結体用材料は、一般的に疎水性であるポリオレフィン系樹脂粉末を、その粒子表面をスルホン化して適宜のスルホン化

程度によつて親水性を付与したものであるから、これらから成型された焼結体は起泡材、濾過材、インクローラー等を使用すると、起泡性、透水性に優れ、又、スルホン化により親水性が化学的に結合されているから親水効果は殆んど低下しないし、長期に亘つて安定している。また、ポリオレフィン樹脂という疎水性の基材を使用しているため、水または水系溶液中で長期間経続使用しても殆んど変質することがない。さらに、酸またはアルカリに対しても耐え得るため用途が限定されない。又、マイクロフィルターとして使用すると該焼結体の平均孔径よりも遙かに小さい粒径のものも捕捉する効果があり、固液分離、血液分離等の分野への応用が可能である。

しかも本発明による樹脂粉末から成型された焼結体は任意の形状、複雑な形状のもの内部までスルホン化の程度が均一であるという特徴を有しているため広い用途への応用も可能である。

特に、スルホン化ポリエチレンの粉末は焼結時の温度範囲を比較的広くとつても良好な成型品が

得られ成型品の形状が比較的複雑なものでも良品率が高い。

スルホン化ポリプロピレンの粉末材料よりなる焼結体は機械的物性に優れ、比較的耐熱性が高いので高温時の使用が可能である。

又、スルホン化ポリブテンの粉末材料よりなる焼結体は低温時の機械的物性、耐衝撃性に優れている。

また、本発明によるスルホン化されたポリオレフィン樹脂粉末はそれ自身が親水性であることから焼結体用材料の他にも、例えばそのまま濾材、充填材等の用途展開が可能である。

次に本発明の効果を明らかにするために、実施例によりさらに詳しく具体的に説明する。しかし、本発明は、これら実施例によつて限定されるものではない。

実施例-1

ポリエチレン重合パウダー〔サンテック B-180-P (旭化成工業製、商品名)〕を発煙硫酸(遊離 SO₂ 20%)で3分間処理し、平均粒径 100

を示した。該焼結体を水洗、乾燥を繰り返えし、30日後の気泡発生状況は平均気泡径 0.3%、最大気泡径 0.5 mm の均一な微細気泡が得られ、また透水量も 19000 ml/Hr/m²/mmHg と殆んど実用上の性能低下のない事が確認された。

実施例-2

平均粒径 200 μ、発煙硫酸処理時間 4 分とした以外は実施例-1 に従がい、交換当量 0.03 ミリ当量/グラムのスルホン化ポリエチレン粉末を作り、実施例-1 に従がい焼結体を作つた。該焼結体の気孔率は 41%、引張破断強さは 500 kg/cm²、伸びは 6% の優れた機械的物性を示した。水の吸上げ速度は 55 mm/分、インクの吸上げ速度は 45 mm/分と優れた吸上げ性能を示した。又起泡性能は平均気泡径 0.5 mm、最大気泡径 0.7 mm の均一な微細気泡が得られ、透水量は 25000 ml/Hr/m²/mmHg と優れた透水性能を示した。同該焼結体をミクロンフィルターとして使用した時細孔内部を顕微鏡観察したところ該焼結体の平均孔径 40 μ に比して遥かに小さな 5 μ の固型物を捕捉している事が

μ、交換当量 0.02 ミリ当量/グラムのスルホン化ポリエチレン粉末を作つた。該粉末 22.5 グラムを厚さ 5%、直径 100% の成型体を得られるアルミ製金型内に均一に充填し 130℃ で 10 分間加熱し焼結体を作つた。該焼結体の気孔率は 40%、引張破断強さは 450 kg/cm²、伸びは 5% の優れた機械的物性を示した。又該焼結体の一端を水中に置き水の吸上げ速度を測定したところ 50 mm/分の優れた吸上げ性能を示した。

また該焼結体の一端をインク(パイロット製、ブルーブラック)中に浸しインクの吸上げ速度を測定したところ 40 mm/分と優れた吸上げ性能を示した。

また該焼結体を 40℃ の水槽中で常温の空気を起泡する散気板として使用し、空気圧 0.1 kg/cm² G のもとで起泡させた時、該焼結体の表面から 3 cm 上部の泡の発生状況を写真観察したところ、平均気泡径 0.3 mm、最大気泡径 0.5 mm の均一な微細気泡が得られた。また差圧 1 kg/cm² の状況での透水量は 20,000 ml/Hr/m²/mmHg と優れた透水性能

確認された。

実施例-3

平均粒径 400 μ、発煙硫酸処理時間 5 分とした以外は実施例-1 に従がい交換当量 0.025 ミリ当量/グラムのスルホン化ポリエチレン粉末を作り実施例-1 に従がい焼結体をつくつた。該焼結体の気孔率は 42%、引張り強さは 430 kg/cm² 伸びは 5% の優れた機械的物性を示した。水の吸上げ速度は 58 mm/分インクの吸上げ速度は 46 mm/分と優れた吸上げ性能を示した。又起泡性能は平均気泡径 0.7 mm、最大気泡径 1 mm と均一な微細気泡が得られ、透水量は 27000 ml/Hr/m²/mmHg と優れた透水性能を示した。

比較例-1

平均粒径 40 μ、発煙硫酸処理時間 1 分とした以外は実施例-1 に従がい交換当量 0.03 ミリ当量/グラムのスルホン化ポリエチレン粉末を作り実施例-1 に従がい焼結体を作つた。該焼結体は部分的に著るしい酸層が見られ均一な焼結体を得ることが出来なかつた。

比較例-2

平均粒径600 μ 、発煙硫酸処理時間6分とした以外は実施例-1に従がい交換当量0.05ミリ当量/グラムのスルホン化ポリエチレン粉末を作り実施例-1に従がい焼結体を作つた。該焼結体の気孔率は48%であつた。水の吸上げ速度は8 mm /分、インクの吸上げ速度は6 mm /分と一応スルホン化の効果は認められたものの顕著なものではなかつた。起泡性能は平均気泡径1.5 mm 、最大気泡径5 mm と可成り不均一なものであり、透水量も8000 $\text{ml}/\text{Hr}/\text{m}^2/\text{mmHg}$ と低かつた。

比較例-3

スルホン化処理をせずに平均粒径200 μ とした以外は実施例-1に従がい焼結体を作つた。該焼結体の気孔率は40%、引張破断強度は520 kg/cm^2 伸びは6%と優れた機械的物性を示した。該焼結体は水及びインクを殆んど吸上げず、起泡性能は平均気泡径1 mm 最大気泡径4 mm と均一な微細気泡が得られなかつた。又透水量は6000 $\text{ml}/\text{Hr}/\text{m}^2/\text{mmHg}$ と低かつた。

げ速度はいずれも1分間では顕著でなく30分間でようやく2~3 mm と遂かに劣るものであつた。

比較例-5

スルホン化剤による処理時間を15分とした以外は実施例-4に従がい交換当量0.8ミリ当量/グラムのスルホン化ポリエチレンを作り実施例-1に従がい焼結体を作つた。該焼結体は粒子間の融着が不十分であり金型から取り出す時にホロボロになるようなものであつた。焼結条件を170 $^{\circ}\text{C}$ 、15分としてはじめて気孔率35%の焼結体を得られたが引張破断強度100 kg/cm^2 伸び1%と機械的強度は劣るものであつた。

実施例-5

スルホン化剤をクロルスルホン酸とし、10分間処理し平均粒径200 μ とした以外は実施例-1に従つて交換当量0.015ミリ当量/グラムのスルホン化ポリエチレン粉末をつくり実施例-1に従がい焼結体を作つた。該焼結体の気孔率は41%引張破断強度は500 kg/cm^2 、伸びは5.5%の優れた機械的物性を示した。水の吸上げ速度は64

実施例-4

スルホン化剤を発煙硫酸(遊離 SO_3 20%)と濃硫酸の1対1混合物とし、6分間処理し、平均粒径200 μ とした以外は実施例-1に従がい交換当量0.02ミリ当量/グラムのスルホン化ポリエチレン粉末を作り、実施例-1に従がい焼結体を作つた。該焼結体の気孔率は41%引張破断強度は490 kg/cm^2 、伸びは6%の優れた機械的物性を示した。水の吸上げ速度は53 mm /分、インクの吸上げ速度は45 mm /分と優れた吸上げ性能を示した。又起泡性能は平均気泡径0.5 mm 、最大気泡径は0.7 mm の均一な微細気泡が得られ、透水量は26000 ml/Hr と優れた透水性能を示した。

比較例-4

スルホン化剤による処理時間を1分とした以外は実施例-4に従がい交換当量0.003ミリ当量/グラムのスルホン化ポリエチレンを作り実施例-1に従がい焼結体を作つた。該焼結体の気孔率は40%、引張破断強度は510 kg/cm^2 伸びは6%と優れた機械的強度を示した。水及びインクの吸上

げ速度は45 mm /分と優れた吸上げ性能を示した。又、起泡性能は平均気泡径0.5 mm 、最大気泡径0.7 mm の均一な微細気泡が得られ透水量も25000 ml/Hr と優れた透水性能を示した。

実施例-6

ポリプロピレン〔ノーブレンD-501(住友化学製商品名)〕の冷凍粉砕パウダーを発煙硫酸(遊離 SO_3 20%)で4分間処理し平均粒径200 μ 交換当量0.01ミリ当量/グラムのスルホン化ポリプロピレン粉末を作つた。該粉末を温度170 $^{\circ}\text{C}$ とした以外は実施例-1に従がい焼結体を作つた。該焼結体の気孔率は43%引張破断強度は550 kg/cm^2 伸びは5%の優れた機械的強度を示した。水の吸上げ速度は50 mm /分、インクの吸上げ速度は43 mm /分と優れた吸上げ速度を示した。又起泡性能は平均気泡径0.4 mm 最大気泡径は0.7 mm の均一な微細気泡が得られ、透水量は24000 $\text{ml}/\text{Hr}/\text{m}^2/\text{mmHg}$ と優れた透水性能を示した。

実施例-7

ポリブタン-1の冷凍粉碎パウダー(WITRON-6400(アデカ・アークス製商品名))を発塩硫酸(遊離SO₃20%)で4分間処理し平均粒径200 μ 、交換当量0.02ミリ当量/グラムのスルホン化ポリブタン-1粉末を作つた。該粉末を実施例-1に従がい焼結体を作つた。該焼結体の気孔率は41%、引張破断強度は580kg/cm²、伸びは6%の優れた機械的強度を示した。水の吸上げ速度は48mm/分、インクの吸上げ速度は41mm/分と優れた吸上げ性能を示した。又起泡性能は平均気泡径0.5mm、最大気泡径0.7mmの均一な微細気泡が得られ、透水量は23000ml/m²/Hr/mmHgと優れた透水性能を示した。

特許出願人 旭化成工業株式会社

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57167330 A**

(43) Date of publication of application: **15.10.82**

(51) Int. Cl

C08J 9/24
// B01D 39/16
B41F 31/26
B41J 27/10
C02F 3/20

(21) Application number: **56052427**

(22) Date of filing: **09.04.81**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **SOMIYA TOMIO**
IBATA JOJI

(54) **MATERIAL FOR SINTERED BODY**

(57) Abstract:

PURPOSE: The titled material capable of providing sintered bodies excellent in foaming property, water penetration, particle separation performance, etc., by sulfonating a polyolefin resin powder having a specified particle diameter.

CONSTITUTION: A polyolefin resin powder, particle diameter 50W500 μ , such as Pt, PP or polybutene, is

sulfonated with a sulfonating agent such as fuming sulfuric acid or chlorosulfonic acid to an exchange equivalence of 0.005W0.5meq/ g.

EFFECT: A hydrophilicity effect does not decrease much and is stable for a long time when a sintered product obtained from the material is used as a foaming material, filter medium, ink roller or the like, because chemically bonded hydrophilic groups are introduced by sulfonation.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio